

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problems Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI  
(c) 2001 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

013643153

WPI Acc No: 2001-127361/200114

XRAM Acc No: C01-037394

XRPX Acc No: N01-093994

**Pellicle for lithographics, includes pellicle film of specific thickness on pellicle frame, which has preset transmittance rate when laser of suitable wavelength is radiated onto it**

Patent Assignee: SHINETSU CHEM IND CO LTD (SHIE )

Number of Countries: 002 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 2000292908	A	20001020	JP 9996253	A	19990402	200114 B
KR 2000076976	A	20001226	KR 200015725	A	20000328	200134

Priority Applications (No Type Date): JP 9996253 A 19990402

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
-----------	------	-----	----	----------	--------------

JP 2000292908	A		7	G03F-001/14	
---------------	---	--	---	-------------	--

KR 2000076976	A			G03F-001/14	
---------------	---	--	--	-------------	--

Abstract (Basic): JP 2000292908 A

NOVELTY - A pellicle film of thickness 10 microns-10 mm, is formed on a pellicle frame. The light transmittance of the pellicle film is more than or equal to 50% when laser with wavelength less than or equal to 160 nm is radiated onto it.

USE - For lithographies used for manufacture of semiconductor device such as LSI, VLSI and liquid crystal display boards.

ADVANTAGE - Inorganic fluoride, OH content, fluorine at the rate of 10 ppm in pellicle film provides broad penetrated wavelength area. Since optical absorption rate of pellicle film is less, high transmittance and high resolution in vacuum UV region is obtained.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(10) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-292908

(P2000-292908A)

(43) 公開日 平成12年10月20日 (2000. 10. 20)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テ-マ-ト\* (参考)

G 0 3 F 1/14

G 0 3 F 1/14

J 2 H 0 9 5

H 0 1 L 21/027

H 0 1 L 21/30

5 0 2 P

審査請求 未請求 請求項の数9 OL (全 7 頁)

(21) 出願番号

特願平11-96253

(22) 出願日

平成11年4月2日 (1999. 4. 2)

(71) 出願人 000002060

信越化学工業株式会社

東京都千代田区大手町二丁目6番1号

(72) 発明者 白崎 享

群馬県安中市磯部2丁目13番1号 信越化

学工業株式会社精密機能材料研究所内

(74) 代理人 100102532

弁理士 好宮 幹夫

Fターム (参考) 2H095 BA07 BC33 BC34 BC37 BC39

(54) 【発明の名称】 リソグラフィー用ベリクル

(57) 【要約】

【課題】 短波長の真空紫外光を長時間照射しても、光透過率が高く耐久性に優れたベリクル膜からなるリソグラフィー用ベリクルを提供する。

【解決手段】 少なくともベリクル枠にベリクル膜を貼り付けたリソグラフィー用ベリクルにおいて、160nm以下のエキシマレーザーを照射したときの光透過率が、50%以上であるベリクル膜を用いてなるものであることを特徴とするリソグラフィー用ベリクル。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくともベリクル枠にベリクル膜を貼り付けたリソグラフィー用ベリクルにおいて、160nm以下のエキシマレーザーを照射したときの光透過率が、50%以上であるベリクル膜を用いてなるものであることを特徴とするリソグラフィー用ベリクル。

【請求項2】 前記ベリクル膜の材質が、無機フッ化物であることを特徴とする請求項1に記載のリソグラフィー用ベリクル。

【請求項3】 前記無機フッ化物が、フッ化カルシウムまたはフッ化マグネシウムであることを特徴とする請求項2に記載のリソグラフィー用ベリクル。

【請求項4】 前記ベリクル膜の材質が、OH基を10ppm以下含有する酸化珪素であることを特徴とする請求項1に記載のリソグラフィー用ベリクル。

【請求項5】 前記ベリクル膜の材質が、フッ素をドーブした酸化珪素であることを特徴とする請求項1に記載のリソグラフィー用ベリクル。

【請求項6】 前記フッ素をドーブした酸化珪素のOH基含有量が、10ppm以下であることを特徴とする請求項5に記載のリソグラフィー用ベリクル。

【請求項7】 前記ベリクル枠とベリクル膜との貼り付けを、弾性接着剤で行ったものであることを特徴とする請求項1乃至請求項6のいずれか1項に記載のリソグラフィー用ベリクル。

【請求項8】 前記弾性接着剤が、シリコン弾性接着剤であることを特徴とする請求項7に記載のリソグラフィー用ベリクル。

【請求項9】 前記リソグラフィー用ベリクルが、フッ素エキシマレーザーに用いるものであることを特徴とする請求項1乃至請求項8のいずれか1項に記載のリソグラフィー用ベリクル。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、リソグラフィー用ベリクル、特に真空紫外領域で優れた光透過率と高解像度を実現するリソグラフィー用ベリクルに関する。

## 【0002】

【従来の技術】 従来、LSI、超LSI等の半導体デバイスあるいは液晶表示板を製造する際に、半導体ウェーハあるいは液晶用基板上に光を照射してパターンニングをするわけであるが、この場合に用いる露光基板にゴミが付着していると、このゴミが光を吸収したり、光を反射してしまうため、転写したパターンが変形したり、エッジが、がさついたりしてしまい、寸法、外觀、品質等が損なわれ、半導体デバイスや液晶表示板等の性能や製造歩留の低下を来すという問題があった。

【0003】 このため、これらの作業は通常クリーンルームで行われるが、このクリーンルーム内でも露光基板を常に清浄に保つことが難しいので、露光基板の表面に

ゴミ除けのための露光用の光を良く通過させるベリクルを貼着する方法が行われている。この場合、ゴミは露光基板の表面には直接付着せず、ベリクル膜上に付着するため、リソグラフィー時に焦点を露光基板のパターン上に合わせておけば、ベリクル上のゴミは転写に無関係となる。

【0004】 従来、このベリクルは、光を良く通過させるニトロセルロースや酢酸セルロース等のセルロース系樹脂等の有機系樹脂からなる透明なベリクル膜を、アルミニウムやステンレス等からなるベリクル枠の上部にベリクル膜の良溶媒を塗布し、風乾して接着するか、アクリル樹脂やエポキシ樹脂等からなる接着剤で接着するという方法で作られていた。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 近年、半導体デバイスの一層の微細化により、リソグラフィーで要求される解像度は次第に高くなってきており、その解像度を実現するため、徐々に波長の短い光が光源として用いられるようになってきている。具体的には、紫外光（g線（波長436nm）、i線（波長365nm））から現在は遠紫外光（KrFエキシマレーザー（波長248nm））へと移行しており、近い将来には真空紫外光（ArFエキシマレーザー（波長193nm）およびフッ素エキシマレーザー（波長158nm））が実用化されようとしている。

【0006】 ところで、ベリクル膜の材質は、従来から高い透過率を得るため分子構造にカルボニル基等の官能基を有する前記有機系樹脂が使用されてきたが、これらの樹脂は200nm以上の光を吸収し、光劣化を引き起こす。従って、遠紫外光用のベリクルの膜材料には、これらの官能基を含まず、飽和結合のみからなる非晶質フッ素ポリマーが使用されている。しかし、このような非晶質フッ素ポリマーは、180nm付近までは高い透過率を示すが、それ以下の波長の光に対して大きな吸収を示し、非常に小さい透過率しか示さないため、例えばフッ素エキシマレーザー用のベリクルの膜材料として使用するには困難であった。

【0007】 一方、無機物の酸化珪素は、紫外光に対しても高い透過率を示し、フォトリソの材料等に使用されている。この酸化珪素をベリクルの膜材料に使用することも提案（特開昭63-26251号公報、特開平2-62542号公報参照）されているが、一般の酸化珪素では180nm以下に大きな吸収があるため、フッ素エキシマレーザーには、ベリクル膜としては使用できなかった。

【0008】 本発明は、このような問題点に鑑みなされたもので、160nm以下の短波長の真空紫外光を照射しても、光透過率が高く耐久性に優れたベリクル膜からなるリソグラフィー用ベリクルを提供することを主目的とするものである。

## 【0009】

【課題を解決するための手段】本発明は、上記課題を解決するためになされたもので、本発明の請求項1に記載した発明は、少なくともベリクル枠にベリクル膜を貼り付けたリソグラフィー用ベリクルにおいて、160nm以下のエキシマレーザーを照射したときの光透過率が、50%以上であるベリクル膜を用いてなるものであることを特徴とするリソグラフィー用ベリクルである。

【0010】このように、160nm以下のエキシマレーザーを照射したときの光透過率が、50%以上であるベリクル膜を用いれば、短波長の真空紫外光を照射しても高い光透過率と解像度とを維持できるので、長寿命かつ高性能なベリクルとすることができる。

【0011】この場合、請求項2に記載したように、ベリクル膜の材質を無機フッ化物とすることができる。このように、ベリクル膜の材質を無機フッ化物とすれば、短波長の真空紫外光を照射しても確実に高い光透過率を維持でき、また膜質劣化も起こらないので、長寿命かつ高性能なベリクルとすることができる。

【0012】また、請求項3に記載したように、無機フッ化物として、フッ化カルシウムまたはフッ化マグネシウムを選択することが好ましい。このように、ベリクル膜の材質をフッ化カルシウムまたはフッ化マグネシウムとすれば、これら化合物は本来的に非常に幅広い透過波長領域を有し、真空紫外光の吸収が殆どないため、この領域で高い透過率を示すベリクルとすることができる。

【0013】さらに、請求項4に記載したように、ベリクル膜の材質が、OH基を10ppm以下含有する酸化珪素とすることができる。このように、ベリクル膜の材質として、OH基の含有量を10ppm以下に抑制した酸化珪素とすれば、従来の酸化珪素膜では使用不能であった160nm以下の短波長のレーザー光に対しても使用できるようになると共に、劣化も生じないので高い透過率を維持でき、従って長寿命かつ高性能なベリクルとすることができる。

【0014】また、請求項5に記載した発明は、ベリクル膜の材質が、フッ素をドーブした酸化珪素であるリソグラフィー用ベリクルである。このように、ベリクル膜の材質としてフッ素をドーブした酸化珪素とすれば、従来の酸化珪素膜では使用不能であった160nm以下の短波長のレーザー光に対しても使用できるようになるので、前記同様の効果を奏することができる。

【0015】この場合、請求項6に記載したように、フッ素をドーブした酸化珪素のOH基含有量が、10ppm以下であることが好ましい。このように、OH含有量を10ppm以下に抑制し、かつフッ素をドーブした酸化珪素とすれば、OH基の含有量の抑制の効果とフッ素ドーブの効果により、上記効果を一層向上させることができる。

【0016】また、請求項7に記載した発明は、ベリク

ル枠とベリクル膜との貼り付けを、弾性接着剤で行ったものであるリソグラフィー用ベリクルである。このように、ベリクル枠とベリクル膜との貼り付けを弾性接着剤で行えば、一般に剛直である無機系の材質からなるベリクル膜を用いた場合に生じやすい、ベリクル枠の歪みや変形を緩和することができる。

【0017】この場合、請求項8に記載したように、弾性接着剤が、シリコン弾性接着剤とすることができる。このように、弾性接着剤として、シリコン弾性接着剤を用いれば、ベリクル枠の歪みや変形を緩和する効果を一層向上させることができる。

【0018】そして、請求項9に記載した発明は、リソグラフィー用ベリクルが、フッ素エキシマレーザーに用いるものとしてすることができる。本発明のリソグラフィー用ベリクルは、短波長であるフッ素エキシマレーザーに用いても光透過性を損なうことがないので、これを用いたリソグラフィーにおいて特に有用である。

## 【0019】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。本発明者らは、前述した問題点を解決すべく鋭意検討を行った結果、ベリクル膜の材質として160nm以下のエキシマレーザーを照射したときの光透過率が、50%以上有するものを用いれば、真空紫外光の吸収が非常に少ない、すなわち、真空紫外域で高い透過率と高解像度を実現するベリクルを得ることができることを見出し、諸条件を精査して本発明を完成させた。

【0020】以下、本発明のリソグラフィー用ベリクルの特徴であるベリクル膜について詳細に説明する。本発明のリソグラフィー用ベリクルのベリクル膜の材質は、原則として160nm以下のエキシマレーザーを照射したときの光透過率が50%以上有するものであれば、如何なるものを使用しても構わない。上述のように波長が193nmであるArFエキシマレーザーを照射しても、ある程度高い透過率を示す材質は既に存在しているが、このArFエキシマレーザーよりも短波長、すなわち160nm以下のエキシマレーザーを照射した場合に、高い透過率を示すベリクル膜は存在しなかった。

【0021】ここで、160nm以下のエキシマレーザーとして、フッ素エキシマレーザー（波長158nm）、Kr<sub>2</sub>エキシマレーザー（波長146nm）、Ar<sub>2</sub>エキシマレーザー（波長126nm）等が具体的に例示される。なお、これらエキシマレーザーを照射した時、透過率が50%以上、好ましくは70%以上、より好ましくは80%以上であれば解像度を損なうことなく、LSI等の半導体デバイスにおける所望のパターニングが可能となることが経験的に認められている。

【0022】本発明者らは、このような特性を具備したベリクル膜の材質として最適な材質を種々検討を行った結果、無機フッ化物、OH基含有量を10ppm以下と

した酸化珪素およびフッ素をドーブした酸化珪素が、幅広い透過波長領域を有し、真空紫外域で光吸収が非常に少ないことを見出した。従って、これらのいずれかを160nm以下の短波長で使用されるベリクル膜の材質として用いれば、高い透過率を示すと共に劣化の少ない耐久性に優れたベリクルを得ることができることを見出し上記目的が達成された。

【0023】まず、無機フッ化物をベリクル膜の材質とする場合について説明する。無機フッ化物として、具体的にフッ化ナトリウム、フッ化カリウム、フッ化カルシウム、フッ化マグネシウム、フッ化ストロンチウム、フッ化バリウム、フッ化スカンジウム、フッ化チタン、フッ化銅、フッ化亜鉛等が例示される。これらのうち、特にフッ化カルシウムやフッ化マグネシウムは、130nm~10μmという極めて幅広い透過波長領域を有し、真空紫外域で光吸収が非常に少ないことを見出した。従って、フッ化カルシウムまたはフッ化マグネシウムをベリクル膜の材質として用いれば、高い透過率を示し長寿命かつ高性能なベリクルを安価かつ容易に得ることができる。

【0024】なお、無機フッ化物をベリクル膜として使用する場合には、薄膜状とすればよい。薄膜化する方法は特に制限されず従来公知の方法を用いればよいが、例えば無機フッ化物の結晶からベリクルサイズの板を切り出し、光学研磨を施すことにより得ることができる。また、シリコンウェーハや石英板のような平滑な基板上にスパッタ法を用いて成膜した後、基板を除去して薄膜を得ることもできる。

【0025】この場合、ベリクル膜の厚さは、0.5μmよりも薄いとメンブレン化したときの膜強度が不足し、一方20mmより厚くなると光の透過率が低下することがあるので、0.5μm~20mmの範囲とすることが望ましいが、10μm~10mmの範囲とすれば上記不具合を確実に解消できる。

【0026】次に、OH基含有量を10ppm以下とした酸化珪素およびフッ素をドーブした酸化珪素について説明する。本発明者等は、従来から提案されている酸化珪素も非晶質フッ素ポリマーと同様に、160nm以下の波長で光透過率が低下することから、これを回避すべく鋭意検討した結果、OH基含有量を10ppm以下とした酸化珪素またはフッ素をドーブした酸化珪素を用いればよいことに想到した。すなわち、酸化珪素にフッ素をドーブするか、酸化珪素のOH基含有量を10ppm以下とすれば160nm以下の真空紫外域において透過波長領域を有し、高い透過率を示すことを見出し上記目的を達成するに至った。

【0027】ここで、OH基含有量を10ppm以下に低減化した酸化珪素を得る方法は、特に限定されないが、例えばSiCl<sub>4</sub>と酸素と水素との混合ガスを700℃で連続して反応させ、堆積物（スート）を得た後、

この堆積物を塩素で処理し、その後溶融させることにより得ることができる。得られた酸化珪素のOH基含有量は、例えば赤外分光（IR）分析や固体プロトンNMR測定により定量することができる。そして、このようにして得られた酸化珪素をベリクルサイズに成形、薄膜化した後、光学研磨を施すと所望のベリクル膜が得られる。

【0028】フッ素をドーブした酸化珪素を得る方法も、特に限定されないが、例えばSiH<sub>4</sub>と酸素とSiF<sub>4</sub>との混合ガスに高周波を印加し、基板上にフッ素をドーブしたガラス状の酸化珪素の薄膜を形成させて得ることができる。この場合、得られたフッ素をドーブした酸化珪素によって、上記目的を確実に達成するためには、OH基含有量を10ppm以下とすることが望ましい。

【0029】このようにOH基を低減化し、かつフッ素をドーブした酸化珪素を得るには、SiCl<sub>4</sub>と酸素と水素との混合ガスを700℃にて連続して反応させ、堆積物（スート）を得た後、この堆積物を1200℃で塩素で処理し、次いで1200℃にてSiF<sub>4</sub>ガス雰囲気下で焼結させてもよい。なお、OH基の含有量は、上記同様に赤外分光分析等によって確認することができる。次いで、これをベリクルサイズに成形加工した後、光学研磨を施すと所望のベリクル膜が得られる。

【0030】このようにして得られたベリクル膜の厚さは、1μmよりも薄いとメンブレン化したときの膜強度が不足する場合があります。20mmより厚いと光透過率が低下することがあるので、1μm~20mmの範囲とすることが望ましいが、上記不具合を回避するため10μm~10mmとするのが特に望ましい。

【0031】以上のように、本発明のリソグラフィー用ベリクルは、真空紫外域で優れた透過率と高解像度の実現を可能とするベリクル膜を具備していることを特徴とする。すなわち、上記いずれかの物質をベリクル膜の材質としたことを特徴とするリソグラフィー用ベリクルである。なお、上記いずれかの材質からなるベリクル膜をベリクル枠に貼り付けてリソグラフィー用ベリクルとするには、弾性接着剤を用いることが好ましい。

【0032】すなわち、ベリクル枠の材質としてアルミニウムを用い、ベリクル膜として上記いずれかの材質を用いた場合には、双方とも剛直であるため弾性接着剤で双方を接着すればベリクル枠の歪みや変形を吸収することができるからである。この場合、弾性接着剤として好適な硬度は、JIS-K-6253（A型デュロメータ法）における硬度に則して具体的に例示すれば、硬度が10より小さいとベリクル枠が変形し易く、90より大きいと変形吸収性が低下することがあるので、10~90の範囲にあることが望ましく、より望ましくは20~80の範囲である。

【0033】このような弾性接着剤として、湿気による



硬化が可能な加水分解性基や紫外線等による光硬化が可能なビニル基、アクリル基、(メタ)アクリル基等のラジカル重合性基を有するエラストマーを用いることができる。さらに、このエラストマーとして、シリコン系、ポリサルファイド系、ポリウレタン系、アクリルウレタン系、ポリ塩化ビニル系、クロロアレン系、クロロスルホン化ポリエチレン系、エチレンアロピレン系、アスファルト含有ポリウレタン系等が例示される。なお、上記樹脂の二種以上を適宜混合して使用しても構わない。

【0034】これらのうち、取扱性や耐光性等を考慮するとシリコン系、特に室温硬化型シリコンゴムを用いることが好ましく、具体的に室温硬化に供する反応性基として、メチルエチルケトオキシシメ基、アセトキシ基、アルコキシ基、イソプロペノキシ基、アミノ基またはアミド基等を有する室温硬化型シリコンゴムを用いることが望ましい。これら例示したものの中で、電気・電子用に適したアシロキシ基、アルコキシ基またはイソプロペノキシ基を有する室温硬化型シリコンゴムを選択することが更に望ましい。この場合、いわゆる1液型と2液型の何れも使用することができるが、作業性の良好な1液型室温硬化性シリコンゴムを用いることが好ましい。

【0035】このようにして得られた本発明のリソグラフィ用ベリクルは、上述のように160nm以下の波長で光吸収を持たず、しかも、幅広い波長領域で高い透過率を示すことができる。従って、露光時に基板、例えばシリコンウエーハに与えられるエネルギーが多くなるという有利性が得られる。また、透過率が高いということは、それだけ吸収される光が少ないということであり、耐光性の面でも有利になる。

【0036】さらに、本発明のベリクルは、従来不可能であった160nm以下のエキシマレーザーを照射しても高い透過率を示すと共に、その透過率を損なうことがない。特に、従来使用することが困難であったフッ素エキシマレーザーを照射しても、高い透過率を発揮し、ベリクル膜の特性を損なうことがない。従って、フッ素エキシマレーザーを用いたリソグラフィ用ベリクルとして、特に有用である。

【0037】

【実施例】以下、本発明を実施例および比較例を挙げて説明する。

(実施例1)ベリクルサイズ149mm×122mmに切り出し、厚みを1mmの板状に加工した後、結晶板の両面に光学研磨を行なったフッ化カルシウムの結晶を用意した。次いで、この結晶板を界面活性剤水溶液により超音波洗浄後、純水ですすぎ洗浄を行い、異物のない清浄な結晶板とした。

【0038】アルミ製ベリクルフレームの片端面にJIS-K-6253(A型デュロメータ法)における硬度

が30である一液型シリコン弾性接着剤(KE42、信越化学工業(株)製)を塗布し、上記で得られたフッ化カルシウム結晶板をベリクルフレームに接着した。次に、フッ素エキシマレーザー光(158nm)を照射して、このベリクルの透過率を調べたところ85%の透過率を示した。この測定結果を表1に示した。

【0039】(実施例2)ベリクルサイズ149mm×122mmに切り出し、厚みを1mmの板状に加工した後、結晶板の両面に光学研磨を行なったフッ化マグネシウムの結晶を用意した。次いで、この結晶板を界面活性剤水溶液により超音波洗浄後、さらに純水ですすぎ洗浄を行い、異物のない清浄な結晶板とした。実施例1と同様に、上記で得られたフッ化マグネシウム結晶板をベリクルフレームに接着した。次に、フッ素エキシマレーザー光を照射して、このベリクルの透過率を調べたところ83%の透過率を示した。この測定結果を表1に示した。

【0040】(実施例3)SiCl<sub>4</sub>が200cc/min、酸素が400cc/min、水素が800cc/minからなる混合ガスを、700℃で連続して反応させ堆積物(スート)を得た。この堆積物を200cc/minの塩素ガス流通下で500℃にて処理し、次いで1200℃で溶融させることで、OH基の含有量を抑制した酸化珪素を得た。IR(赤外分光)で分析したところ、OH基の含有量は1ppmであった。

【0041】これを、149mm×122mmのベリクルサイズに成形、薄膜化した後、光学研磨を施すことにより、厚さ400μmのOH基の含有量を抑制した酸化珪素膜を得た。次いで、実施例1と同様にアルミ製のベリクル枠に貼り付けてベリクルを得た。次に、フッ素エキシマレーザー光を照射して、このベリクルの透過率を調べたところ81%の透過率を示した。この測定結果を表1に示した。

【0042】(実施例4)厚さが400μmのシリコン基板上に、SiH<sub>4</sub>が20cc/min、SiF<sub>4</sub>が50cc/min、酸素が50cc/minからなる混合ガスを流し、ここに13.56MHzの高周波を印加し、高周波マグネトロンスパッタ法で該基板上に厚さ50μmのフッ素ドーパした酸化珪素膜を形成させた。X線マイクロアナライザーで分析したところ、それぞれの原子のモル存在比は、珪素が32%、酸素が62%、フッ素が6%であった。また、IR(赤外分光)で分析したところ、OH基含有量は200ppmであった。

【0043】これを95mlの65%HNO<sub>3</sub>水溶液、5mlの40%HF水溶液と1gのNaNO<sub>3</sub>の混合液に浸してシリコン基板をエッチングし、フッ素ドーパ酸化珪素膜を得た。この膜を149mm×122mmに切り出し、次いで実施例1と同様にアルミ製のベリクル枠に貼り付けてベリクルを得た。次に、フッ素エキシマレーザー光を照射して、このベリクルの透過率を調べ

たところ85%の透過率を示した。この測定結果を表1に示した。

【0044】(実施例5)  $\text{SiH}_4$  が100cc/min、 $\text{SiF}_4$  が200cc/min、酸素が500cc/minからなる混合ガスを、700℃で連続して反応させ堆積物(スート)を得た。この堆積物を1200℃で $\text{SiF}_4$  ガス雰囲気下で焼結して、フッ素ドーパ酸化珪素ガラスを得た。X線マイクロアナライザーで分析したところ、それぞれの原子のモル存在比は、珪素が32%、酸素が64%、フッ素が4%であった。また、IR(赤外分光)で分析したところ、OH含有量は250ppmであった。

【0045】これを厚み1mmの板に切り出し、光学研磨を行うことにより、厚み400 $\mu\text{m}$ のフッ素ドーパ酸化珪素膜を得た。この膜を149mm×122mmに切り出し、次いで実施例1と同様にしてアルミ製のベリクル枠に貼り付けてベリクルを得た。次に、フッ素エキシマレーザー光を照射して、このベリクルの透過率を調べたところ83%の透過率を示した。この測定結果を表1に示した。

【0046】(実施例6)  $\text{SiCl}_4$  が200cc/min、酸素が400cc/min、水素が800cc/minからなる混合ガスを、700℃で連続して反応させ堆積物(スート)を得た。この堆積物を200cc/minの塩素ガス流通下で500℃にて処理し、次いで1200℃で $\text{SiF}_4$  ガス雰囲気下で焼結して、OH基の含有量を抑制し、かつフッ素をドーパした酸化珪素ガラスを得た。X線マイクロアナライザーで分析したところ、それぞれの原子のモル存在比は、珪素が32%、酸素が64%、フッ素が4%であった。IR(赤外分光)で分析したところ、OH基の含有量は0.8ppmであった。

【0047】これを、厚み1mmの板に切り出し、光学研磨を行うことにより、厚み400 $\mu\text{m}$ のOH基の含有量を抑制し、かつフッ素をドーパした酸化珪素膜を得た。この膜を149mm×122mmに切り出し、次いで、実施例1と同様にしてアルミ製のベリクル枠に貼り付けてベリクルを得た。次に、フッ素エキシマレーザー光を照射して、このベリクルの透過率を調べたところ88%の透過率を示した。この測定結果を表1に示した。

【0048】(比較例1) 膜材料としてサイトップ[旭硝子(株)製商品名]を、その溶剤・CTsolv. 180[旭硝子(株)製商品名]に溶解して5%溶液とした。次いで、この溶液を表面研磨したシリコン基板に、スピンコーターを用いて膜厚1 $\mu\text{m}$ の透明膜として形成した。その後シリコン基板から薄膜を剥離し、実施例1と同様にしてアルミ製のベリクル枠に貼り付けることでベリクルを得た。このベリクルの透過率を測定すると、表1に示すようにフッ素エキシマレーザー光に対する透過率は2%と、非常に低い値を示した。

【0049】(比較例2) 膜材料としての合成石英VO SIL[信越化学工業(株)製]に光学研磨を行い、厚さ500 $\mu\text{m}$ の酸化珪素膜を得た。IR(赤外分光)により、OH基含有量を分析したところ450ppmであった。この膜を実施例1と同様にしてアルミ製のベリクル枠に取り付けることでベリクルを得た。次に、フッ素エキシマレーザー光を照射して、このベリクルの透過率を調べたところ1%と非常に低い値を示した。この測定結果を表1に示した。

【0050】

【表1】

フッ素エキシマレーザー光に対する光透過率(%)	
実施例1	85
実施例2	83
実施例3	81
実施例4	85
実施例5	83
実施例6	88
比較例1	2
比較例2	1

【0051】表1に示す結果から明らかなように、従来から使用されていたサイトップ等のフッ素系樹脂からなるベリクル膜を有するベリクルは、フッ素エキシマレーザーの波長である158nmにおいて非常に低い透過率しか有しないので、実際のベリクルとしての機能は限定される。しかし、本発明のフッ化カルシウムやフッ化マグネシウム等の無機フッ化物、OH含有量が10ppm以下である酸化珪素あるいはフッ素をドーパした酸化珪素からなるベリクル膜を有するベリクルは、160nm以下の波長でも大きな吸収を持たず、158nmにおいても非常に高い透過率を示す。従って、これらの無機フッ化物をベリクル膜材料に使用すれば、フッ素エキシマレーザーリソグラフィーに対しても光透過率が高い高性能なベリクルを提供することができる。

【0052】なお、本発明は、上記実施形態に限定されるものではない。上記実施形態は、例示であり、本発明の特許請求の範囲に記載された技術思想と実質的に同一な構成を有し、同様な作用効果を奏するものは、いかなるものであっても本発明の技術的範囲に包含される。

【0053】例えば、本発明において、160nm以下のエキシマレーザーのうち、フッ素エキシマレーザーについて具体的に説明したが、 $\text{Kr}_2$  エキシマレーザーをはじめとするその他のエキシマレーザーについても同様な効果を奏することができる。

【0054】

【発明の効果】本発明のように、ベリクル膜の材質として無機フッ化物、OH含有量が10ppm以下の酸化珪素またはフッ素をドーブした酸化珪素のいずれかを用い

れば、幅広い透過波長領域を有し、160nm以下の真空紫外域で光吸収が非常に少ないため、高い透過率と高解像度を実現できるリソグラフィー用ベリクルとすることができる。

【手続補正書】

【提出日】平成12年3月27日(2000.3.27)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0025

【補正方法】変更

【補正内容】

【0025】この場合、ベリクル膜の厚さは、1μmよりも薄いとメンブレン化したときの膜強度が不足し、一方20mmより厚くなると光の透過率が低下することがあるので、1μm~20mmの範囲とすることが望ましいが、10μm~10mmの範囲とすれば上記不具合を確実に解消できる。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0049

【補正方法】変更

【補正内容】

【0049】(比較例2)膜材料としての合成石英VLSIL[信越化学工業(株)製]に光学研磨を行い、厚さ500μmの酸化珪素膜を得た。IR(赤外分光)により、OH基含有量を分析したところ450ppmであった。この膜を実施例1と同様にして、アルミ製のベリクル枠に取り付けることでベリクルを得た。次に、フッ素エキシマレーザー光を照射して、このベリクルの透過率を調べたところ1%と非常に低い値を示した。この測定結果を表1に示した。

15 PAGE BLANK (USPTO)